

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑪ DE 3728452 A1

⑳ Akt nzeich n: P 37 28 452.5
㉑ Anmeldetag: 26. 8. 87
㉒ Offenlegungstag: 9. 3. 89

⑤ Int. Cl. 4:
C25B 3/10
C 25 B 3/02
C 08 G 73/06
C 08 G 75/00
C 08 G 67/00
C 08 G 85/00
H 01 M 4/60
H 01 B 1/12
// C08F 34/00,2/58

DE 3728452 A1

Beitrag zur Erfindung

㉓ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉔ Erfinder:
Naarmann, Herbert, Dr., 6719 Wattenheim, DE;
Muellen, Klaus, Prof. Dr., 5000 Köln, DE; Wolf, Peter,
5431 Staudt, DE

⑤④ Elektrisch leitfähige Polymere aus Polyheterocyclen mit Derivaten des Tetrathiafulvalens als Gegenionen, deren Herstellung und ihre Verwendung

Elektrisch leitfähige Homo- und Copolymerisate von Verbindungen aus der Klasse der 5-Ring-Heterocyclen mit einem konjugierten π -Elektronensystem, die Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatome enthalten, die Derivate des Tetrathiafulvalens als Gegenionen enthalten sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Sensoren und Elektroden in elektrochemischen Speicherelementen.

DE 3728452 A1

Patentansprüche

1. Elektrisch leitfähige, Anionen v n Leitsalzen als Gegenionen enthaltende Homo- und Copolymerisate v n Verbindungen aus der Klasse der 5-Ring-Heterocyclen mit einem konjugierten π -Elektronensystem und Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatome, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Gegenionen Derivate des Tetrathiafulvalens enthalten.
2. Verfahren zur Herstellung der elektrisch leitfähigen Homo- und Copolymerisate nach Anspruch 1 durch elektrochemische Oxidation der 5-Ring-Heterocyclen oder von Mischungen dieser Heterocyclen in Elektrolytlösungsmitteln in Gegenwart von Leitsalzen, dadurch gekennzeichnet, daß man Leitsalze verwendet, die Derivate des Tetrathiafulvalens als Anionen enthalten.
3. Verwendung von Polymerisaten nach Anspruch 1 als Sensoren oder als Elektroden in elektrochemischen Speicherelementen.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft elektrisch leitfähige, Anionen von Leitsalzen als Gegenionen enthaltende Homo- und Copolymerisate von Verbindungen aus der Klasse der 5-Ring-Heterocyclen mit einem konjugierten π -Elektronensystem und Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heterotome sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung.

Die elektrochemische Polymerisation von 5-gliedrigen heterocyclischen Verbindungen ist bekannt (vgl. z. B. US-A 35 74 072). Nach Arbeiten von A.F. Diaz et al, Journal of the Chemical Society Chemical Communications, 1979, Seiten 635 bis 636, Journal of the Chemical Society Chemical Communications, 1979, Seiten 854 und 855 und Polymeric Materials Science and Engineering, 43 (1980) Seiten 774 bis 776, werden bei der anodischen Polymerisation von Pyrrol in Gegenwart von Leitsalzen Filme mit elektrischen Leitfähigkeiten bis zu 10^2 cm^{-1} gebildet. Hierbei handelt es sich um p-leitende Polypyrrole, wobei als Gegenanionen vor allem BF_4^- , AsF_6^- , ClO_4^- und HSO_4^- genannt werden.

Aus der EP-A 00 99 984 ist ein Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Copolymerisate von Pyrrol mit anderen heterocyclischen Verbindungen wie Thiophen oder Furan und deren Derivate bekannt. Die Polymerisation wird in Gegenwart von Leitsalzen durchgeführt, so daß man sogenannte p-gedopte Polymerisate erhält mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und einem hohen mechanischen Niveau, die gegenüber bekannten elektrisch leitfähigen Pyrrolpolymersystemen ein verbessertes Eigenschaftsbild aufweisen. Auch in der DE-A 35 32 135 sind elektrisch leitfähige p-gedopte Polymerisate aus 5-Ring-Heterocyclen mit Anionen von Leitsalzen als Gegenionen beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, weitere neue Homo- und Copolymerisate von Verbindungen aus der Klasse von 5-Ring-Heterocyclen aufzuzeigen, die neben einer hohen elektrischen Leitfähigkeit und einem hohen mechanischen Niveau weitere wertvolle Eigenschaften besitzen.

Es wurde nun gefunden, daß die Aufgabe durch Polymerisate nach Anspruch 1 sowie durch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Polymerisate nach Anspruch 2 gelöst wird.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung derartiger Polymerisate nach Anspruch 3.

Unter Verbindungen aus der Klasse der 5-Ring-Heterocyclen mit einem konjugierten π -Elektronensystem, die Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatom enthalten, werden im Rahmen dieser Erfindung Verbindungen aus der Klasse der Pyrrole, der Thiophene und der Furane verstanden.

Verbindungen aus der Klasse der Pyrrole sind das unsubstituierte Pyrrol selber als auch die substituierten Pyrrole, wie die N-Alkylpyrrole, N-Arylpyrrole, die an den C-Atomen monoalkyl- oder dialkylsubstituierten Pyrrole und die an den C-Atomen monohalogen- oder dihalogensubstituierten Pyrrole. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren können die Pyrrole allein oder in Mischung miteinander eingesetzt werden, so daß die Copolymerisate ein oder mehrere verschiedene Pyrrole eingebaut enthalten können. Vorzugsweise leiten sich die wiederkehrenden Pyrroleinheiten in den Copolymerisaten im wesentlichen von unsubstituiertem Pyrrol selber ab. Werden substituierte Pyrrole bei der Herstellung eingesetzt, sind hierfür die 3,4-Dialkylpyrrole, insbesondere solche mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, wie 3,4-Dimethylpyrrol und 3,4-Diethylpyrrol, wie auch die 3,4-Dihalogenpyrrole, insbesondere 3,4-Dichlorpyrrol, bevorzugt.

Verbindungen aus der Klasse der Thiophene sind das unsubstituierte Thiophen selbst, das 2- oder 3-Methylthiophen, das 2,3-Ethylthiophen oder andere alkylsubstituierte Thiophene, ebenso die zweifach mit Alkyl substituierten Thiophene, wie 2,3-Diethylthiophen oder auch die halogensubstituierten Thiophene, wie 2-Chlor- oder 3-Bromthiophen oder 3,4-Dichlorthiophen. Ebenso kommen Phenylthiophene, wie 2-Phenylthiophen oder das 3-Benzylthiophen in Frage; außerdem kommen Derivate der obengenannten Heterocyclen in Frage, die Sulfogruppen als Substituenten enthalten.

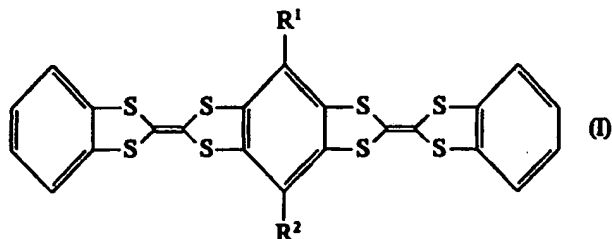
Die obengenannten 5-gliedrigen heterocyclischen Verbindungen mit konjugierten π -Elektronensystem können aber auch mit bis zu 20 Gew.-% anderen mit diesen Verbindungen copolymerisierbaren Verbindungen copolymerisiert werden. Solche Verbindungen sind z. B. das Thiazol, das Oxazol oder das Imidazol. Weiterhin kommen als Comonomeren Aminophenanthren, Benzidin, Anilin, Aminochrysen und/oder Aminocarbazol in Frage.

Zur Herstellung der Homo- und Copolymerisate der Verbindungen aus der Klasse der 5-Ring-Heterocyclen werden die Monomeren, das sind die Pyrrole, oder Thiophene und gegebenenfalls die Comonomeren, in einem Elektrolytlösungsmittel in Gegenwart des Leitsalzes anodisch oxidiert und dabei polymerisiert. Die Gesamtmonomerkonzentration beträgt hierbei im allgemeinen zwischen 0,01 bis 1 Mol pro Liter Lösungsmittel.

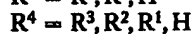
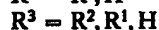
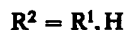
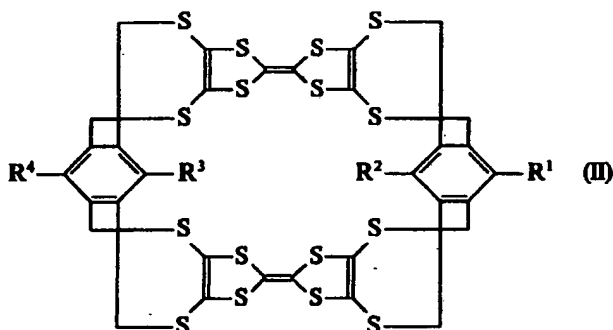
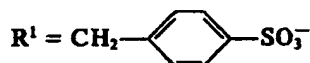
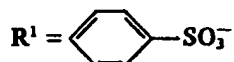
Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Elektrolytlösungsmitteln, welche die Monomeren und die Leitsalze zu lösen vermögen, durchgeführt. Wenn mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel Einsatz finden, kann

zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit eine geringe Menge an Wasser, im allgemeinen bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das organische Lösungsmittel, zugesetzt werden, auch wenn in der Regel in einem wasserfreien System und insbesondere auch ohne Zusatz von alkalisch machenden Verbindungen gearbeitet wird. Das Lösungsmittel selbst kann protisch oder aprotisch sein. Bevorzugte Elektrolytlösungsmittel sind z. B. Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Methylencyclus, N-Methylpyrrolidon oder Propylencarbonat. 5

Als Leitsalze werden erfindungsgemäß Derivate des Tetrathiafulvalens eingesetzt. Diese haben die Formeln:



$$n = 2 - 20$$



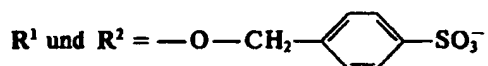
Die Verknüpfung der Substituenten R^1 , R^2 , R^3 , R^4 kann gegebenenfalls auch über die Heterobrücke $-O-$ oder $-S-$ erfolgen. 50

Bevorzugte Derivate des Tetrathiafulvalens sind beispielsweise Homologe von I

z. B. mit R^1 und $R^2 = O-(CH_2)_3-SO_3^-$

3,6-Di- ω -propyloxysulfo-1,2,4,5-benzo-bis-(11,11',12,12'-dibenzotetrathiafulvalen)

oder z. B. 55



3,6-Di- ω -benzyloxysulfo-1,2,4,5-benzo-bis-(11,11',12,12'-dibenzotetrathiafulvalen). 60

Die Salze können als Kation z. B. Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ oder auch N^+R^4 oder N^+R^3H enthalten, wobei $R = CH_3$, C_2H_5 , C_4H_9 bis $C_{20}H_{41}$ sein kann. Es können aber auch mehrwertige Kationen wie UO_2^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} in den Salzen enthalten sein. 65

Die Leitsalzkonzentration beträgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen 0,001 bis 1, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Mol/Liter.

Bei dem Verfahren zur Herstellung der Polymeren aus der Klasse der 5-Ring-Heterocyclen wird bevorzugt in

einer einfachen, üblichen elektrolytischen Zelle oder Elektrolyse-Apparatur, bestehend aus einer Zelle ohne Diaphragma, 2 Elektroden und einer externen Stromquelle, gearbeitet. Die Elektroden können dabei beispielsweise aus Nickel, Titan, Aluminium, Edelstahl oder auch aus gefüllten leitfähigen Polymeren oder auch aus C-Faser-Geweben bestehen oder aus Graphit sein; auch Edelmetall-Elektroden, bevorzugt Platinelektroden, können verwendet werden. Dabei ist es günstig, wenn zumindest die Anode, insbesondere aber beide Elektroden, flächig ausgebildet sind. In einer besonderen Ausgestaltungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Anode auch aus einem elektrisch leitfähigen Polymeren gebildet werden, wie z. B. aus durch anodische Oxidation hergestelltem Polypyrrol, dotiertem p-leitenden Polyacetylen oder dotiertem, p-leitenden Polyphenylen. In diesem Fall werden die Pyrrole und die Aminoaromaten auf die im allgemeinen filmförmigen leitenden Polymeren aufpolymerisiert.

Je nach Verfahrensführung können unterschiedliche Typen von Homo- und Copolymeren erhalten werden. Außer der erwähnten einfachen elektrolytischen Zelle ohne Diaphragma können auch andere Elektrolyseeinrichtungen für das erfindungsgemäße Verfahren Einsatz finden, beispielsweise Zellen mit Diaphragma oder solche mit Referenzelektroden zur exakten Potentialbestimmung. Zur Kontrolle der Schichtstärke der abgeschiedenen Filme ist eine Messung der Strommenge (Amp/s) zweckmäßig.

Auch die filmförmige kontinuierliche Abscheidung von Verbindungen aus der Klasse der Pyrrole auf einer rotierenden Anode oder auf einem kontinuierlich laufenden Band ist eine bevorzugte Ausführungsform.

Normalerweise führt man die elektrolytische Oxidation bei Raumtemperatur und unter Inertgas durch. Da sich die Reaktionstemperatur bei der Polymerisation der Pyrrole als unkritisch erwiesen hat, kann die Temperatur jedoch in einem breiten Bereich variiert werden, solange die Erstarrungstemperatur bzw. Siedetemperatur des Elektrolytlösungsmittels nicht unter- bzw. überschritten wird. Im allgemeinen hat sich eine Reaktionstemperatur im Bereich von -40 bis $+40^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei $+18$ bis $+25^{\circ}\text{C}$, als sehr vorteilhaft erwiesen.

Als Stromquelle für den Betrieb der elektrolytischen Zelle, in der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, eignet sich jede Gleichstromquelle, wie z. B. eine Batterie, die eine hinreichend hohe elektrische Spannung liefert. Zweckmäßigerweise liegt die Spannung im Bereich von etwa 1 bis 25 Volt; als besonders vorteilhaft haben sich Spannungen im Bereich von etwa 2 bis 12 Volt erwiesen. Die Stromdichte liegt üblicherweise im Bereich von $0,05$ bis 100 mA/cm^2 , vorzugsweise im Bereich von $0,1$ bis 15 mA/cm^2 .

Die während der elektrolytischen Oxidation anodisch abgeschiedenen erfindungsgemäßen Polymeren werden zur Entfernung von anhaftendem Leitsalz mit Lösungsmitteln gewaschen und bei Temperaturen von 30 bis 150°C , vorzugsweise unter Vakuum, getrocknet. Bei Einsatz von Graphit-, Edelmetall- oder ähnlichen Elektroden lassen sich danach die im allgemeinen filmförmig abgeschiedenen Polymerisate leicht von der Elektrode ablösen, vor allem wenn Schichtstärken über $50\text{ }\mu\text{m}$ abgeschieden werden. Werden als Anodenmaterial leitfähige, filmförmige Polymerisate eingesetzt, so werden, wie erwähnt, die erfindungsgemäß eingesetzten Monomeren auf das polymere Elektrodenmaterial aufpolymerisiert, so daß man in diesem Fall ein Copolymerisat erhält, in dem das als Anode benutzte Polymerisat mit eingebaut ist.

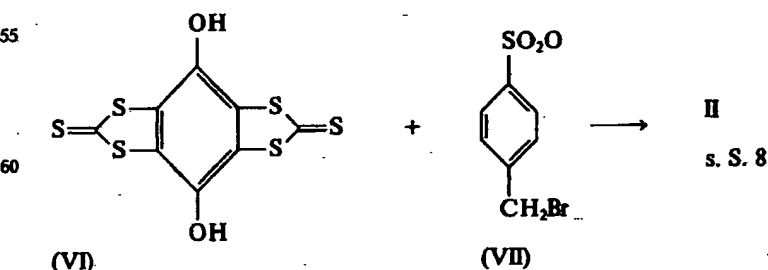
Bei den durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Polymerisaten der 5-Ring-Heterocyklen handelt es sich um elektrisch hochleitfähige Systeme, welche die Tetrathiafulvalenanionen fest im System eingebaut enthalten. Man kann die erfindungsgemäßen Homo- und Copolymeren daher auch als Komplexe aus Kation der Polymeren mit den Tetrathiafulvalengegenanionen bezeichnen. Die Polymeren der Erfindung besitzen ein hohes mechanisches Niveau und ein insgesamt ausgewogenes gutes Eigenschaftsbild. Die Polymerfilme sind besonders stabil z. B. gegenüber Einwirkung von Wasser oder Sauerstoff. Die erfindungsgemäßen Copolymerisate eignen sich insbesondere als Sensoren oder als Elektroden in der Elektrotechnik z. B. für elektrochemische Speicherelemente. Die Polymeren haben elektrische Leitfähigkeiten, die zwischen 50 und 250 S/cm^2 liegen.

Die im Beispiel genannten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

Synthese der Vorstufe für das derivatisierte Tetrathiafulvalen

2 Teile des 4,8-Dihydroxy-1,3,5,7-tetrathia-s-indacens (VI) und 3,4 Teile des p-Phenylsulfatobenzylbromids (VII) werden in Aceton unter N_2 mit 2 Teilen K_2CO_3 versetzt. Man erhitzt 5 h am Rückfluß. Filtration und anschließende Umkristallisation aus Chloroform liefert 2 Teile des Dithiens (II).



(V) 4,8-Bis(p-Sulfobenzoyloxy)-2,6-bis(benzo-1,3-dithiolyden)-1,3,5,7-tetrathia-s-indacen
(IV) 4,8-Bis(p-phenylsulfonatobenzoyloxy)-2,6-bis(benzo-1,3-dithiolyden)-1,3,5,7-tetrathia-s-indacen.

Beispiel 2

Synthese der erfindungsgemäßen derivatisierten Tetrathiofulvalene

1 Teil 2-Methylthio-(benzo-1,3-dithiol) (I) wird mit 1 Äquivalent n-Butyllithium in Tetrahydrofuran unter Argon bei -78°C in das Anion überführt. 5

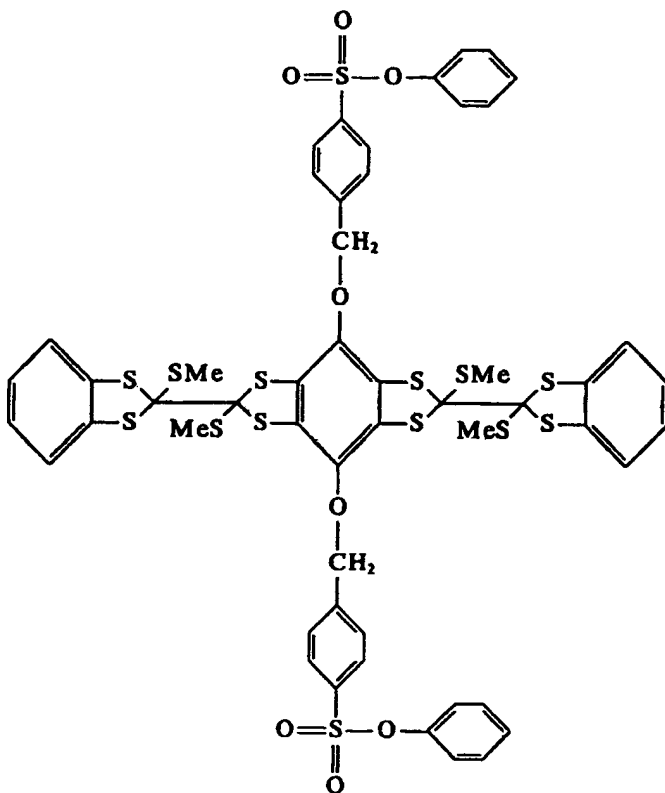
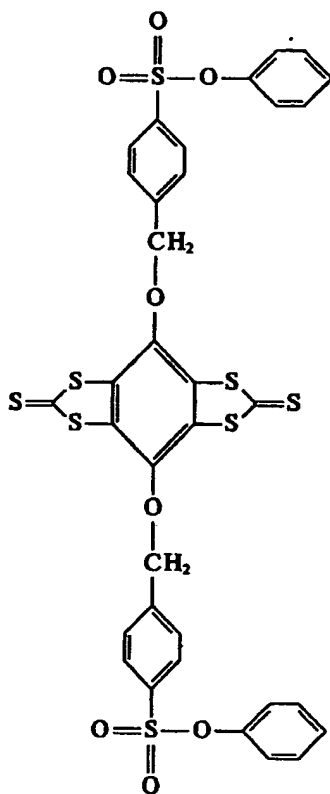
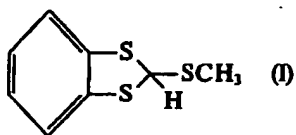
Man versetzt die Lösung mit 4 Teil n 4,8-Bis-(benzyloxy-[p-Phenylsulfonato]-1,3,5,7-tetrathia-s-indacen-2,6-dithion (II) und läßt 60 min bei -78°C rühren.

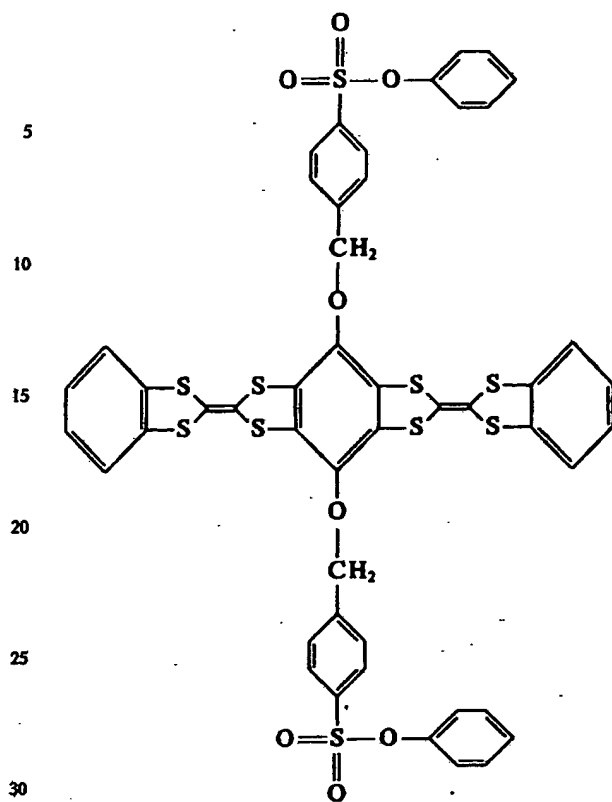
Nach Zugabe von 5 Teilen Methyljodid wird weitere 10 min gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand über Kieselgel filtriert (Petrolether/ CHCl_3 2 : 1): 10

Man erhält 4 Teile des Bis-hexaorthothiooxalats (III) als gelben Feststoff. Die Pyrolyse von (III) erfolgt in 1,1,2,2-Tetrachlorethan bei 70°C . Die Mischung wird 5 h. gerührt, das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand über Kieselgel chromatographiert (Petrolether/ CHCl_3 1 : 1).

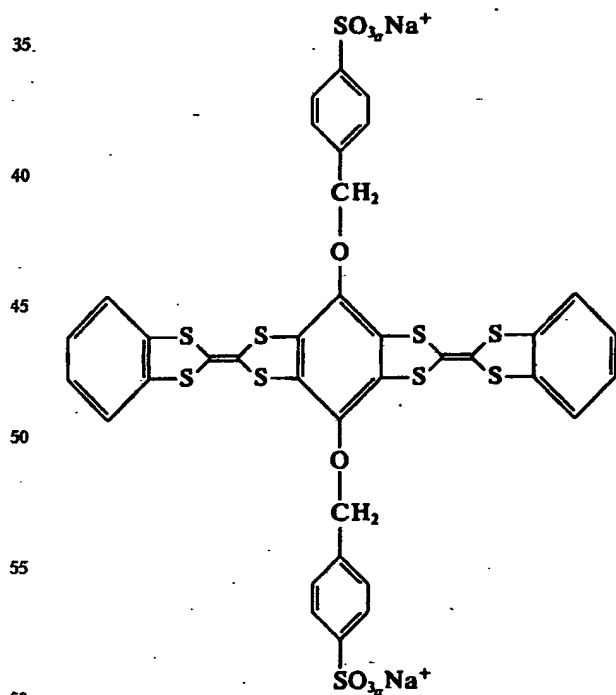
Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ ergibt 1,5 Teile des Bisfulvalens (IV) als orangefarbene Nadeln.

Verseifung von (IV) mit 20-gew.-%iger wäßriger HCl in Gegenwart von NaCl ergibt 1 Teil des wasserlöslichen Bisfulvalens (V). 15





(IV)



(V)

Beispiel 3

Eine Lösung aus einem Teil Pyrrol und einem Teil des Ammoniumsalzes des 3,6-Di- ω -benzyloxysulfo-1,2,4,5-benzo-bis(11,11',12,12'-dibenzotetrathiafulvalens) werden in 100 Teilen Acetonitril gelöst. Die Lösung

wird in eine elektrolytische Zelle eingebracht, worin zwei Platin-Elektroden angeordnet sind. Es wird der Stromkreis geschlossen, so daß sich an den Elektroden eine Stromdichte von 2 mAmp cm^2 einstellt. Innerhalb von 100 Minuten setzt sich an der Anode ein Polymerfilm ab, der eine Dicke von $45 \mu\text{m}$ hat. Der Film wird von der Anode abgenommen, gespült und getrocknet. Es läßt sich eine Leitfähigkeit von 80 S/cm messen.

Der Film zeigt bei der Lagerung im Wasser von einer Woche keine Änderung der Leitfähigkeit.

Wird ein Polypyrrolfilm unter gleichen Bedingungen hergestellt, der ClO_4^- als Gegenion enthält, so war er nach einer Woche Lagerung im Wasser zum Teil zerstört und rissig und zeigt nur noch eine Leitfähigkeit von 5 S/cm .

Wird nach dem Verfahren nach Beispiel 1 gearbeitet, jedoch Na-Salz des 3,6-Di- ω -propyloxysulfo-1,2,4,5-benzobis(11,11',12,12'-dibenzotetrathiafulvalens) eingesetzt, so wird ein Polymerfilm mit einer Leitfähigkeit von 45 S/cm erhalten. Der Film ändert beim Belichten sowie bei Zugabe von Dotierungsmitteln im SbF_5 seine Leitfähigkeit und erreicht Werte bis zu 200 S/cm .

Leerserte -

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

In an example, a soln. of 1pt. pyrrole and 1 pt. ammonium salt of 3,6-di-omega-b3nzyloxysulpho 1,2,4,5-benzobis (11,11',12,12' -dibenzotetr athiafulvalene) in 100 pts. acetonitrile was electrolysed at 1 mA/cm² for 100 min, using Pt electrodes, giving a 45 micron thick polymer film on the anode. This was removed, rinsed and dried. It had a conductivity of 80 S/cm, which was unchanged after 1 week in water. With ClO₄- as counterion, the polypyrrole film was partly destroyed and cracked after 1 week in water and the conductivity was only 5 S/cm. With the Na salt instead of the ammonium salt, the conductivity was 45 S/cm and changed on exposure and on doping with SbF₅, reaching values up to 200 S/cm.